

Termodynamika fenomenologiczna (klasyczna) wyłoniła się z kalorymetrii - nauce o pomiarze i wytwarzaniu ciepła oraz zamianie ciepła na pracę. Nazwa termodynamika jest nieco myląca. Termodynamika nie zajmuje się bowiem dynamiką procesów fizycznych ale własnościami układów w stanie równowagi termodynamicznej. Równowaga termodynamiczna to stan, w którym ciśnienie P , objętość V , temperatura T i liczba cząstek N w układzie nie zmieniają się w czasie t .



Termostatyka?

Termodynamika statystyczna (nazwa przedmiotu wskazuje na bezpośredni związek ze statystyką matematyczną) stanowi pomost między **termodynamiką fenomenologiczną** a **fizyką kwantową**. Fizyka statystyczna opisuje zjawiska w sposób *probabilistyczny*. Fizyka klasyczna opiera się na *równaniach ruchu Newtona* a fizyka kwantowa na koncepcji *funkcji falowej ψ* . Układ może znajdować się w obszarze działania pól siłowych: magnetycznego, elektrycznego, grawitacyjnego - dla nas nie będzie to jednak istotne. Omawiane układy będziemy traktować jako wysoce jednorodne (izotropowe) oraz na tyle duże, że możemy zaniedbać wpływ warunków brzegowych na procesy zachodzące w układzie.



Ludwig Boltzmann (1844-1906) - austriacki fizyk

Entropia Boltzmannna – entropia S układu jest proporcjonalna do logarytmu naturalnego z **liczby mikrostanów** Ω realizujących makrostan Γ .

$$S \sim \ln \Omega$$

Współczynnik proporcjonalności został wprowadzony przez Maxa Plancka i nazwany **stałą Boltzmannna** k_B w celu upamiętnienia osiągnięć Ludwiga Boltzmannna.

$$S = k_B \ln \Omega$$

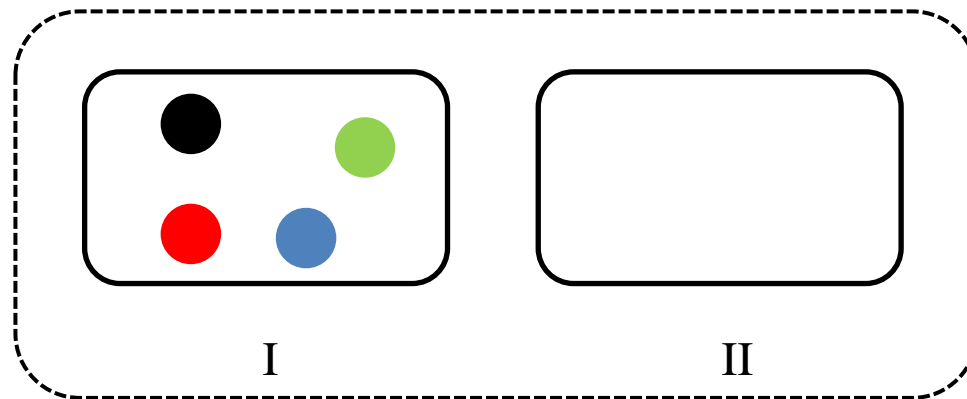
$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$$

Zbiór mikrostanów Ω realizujących makrostan Γ nazywamy **zespołem statystycznym** a liczbę mikrostanów Ω realizujących makrostan Γ **prawdopodobieństwem termodynamicznym**. Równanie wiążące entropię S z prawdopodobieństwem termodynamicznym zostało sformułowane przez Ludwiga Boltzmannna w latach 1872-1875. Obecna forma została zaproponowana przez Maxa Plancka w 1900 roku.

Rozważmy dwie identyczne komórki i cztery rozróżnialne (różniące się kolorem) cząstki, które możemy w nich umieścić.

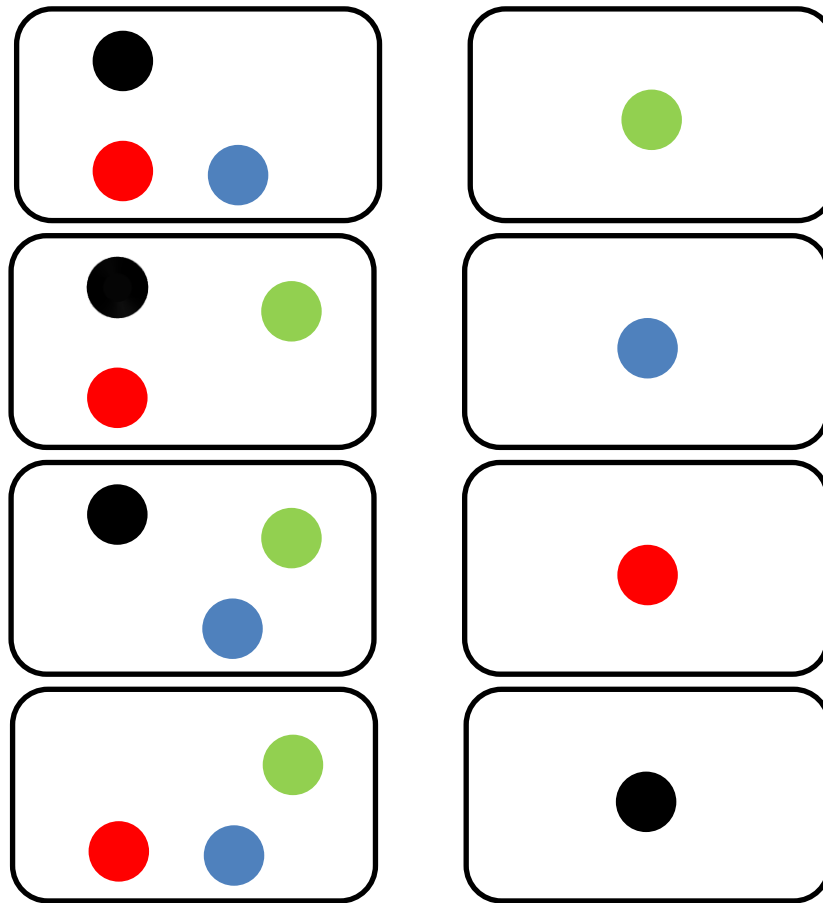
- **Makrostan** - odpowiada na jedno pytanie: ile cząstek znajduje się w pierwszej (I) i drugiej (II) komórce.
- **Mikrostan** - odpowiada na dwa pytania
 - (1) ile cząstek znajduje się w pierwszej i drugiej komórce
 - (2) jakiego koloru cząstki znajdują się w pierwszej i drugiej komórce

Makrostan $\Gamma_1(4,0)$ - liczba równocennych mikrostanów $\Omega = 1$



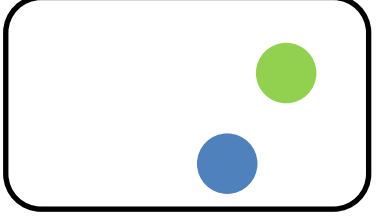
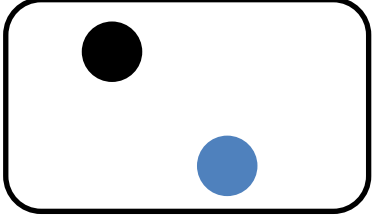
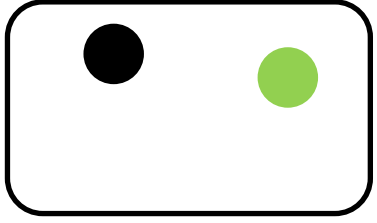
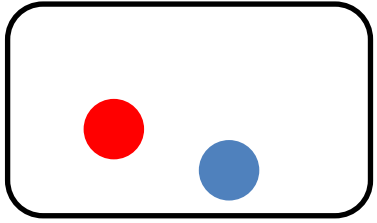
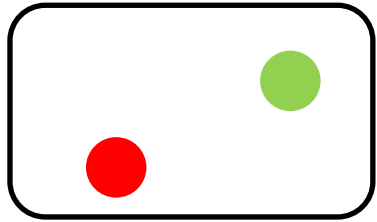
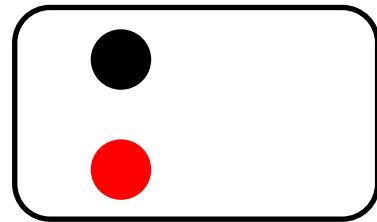
Układ zamknięty

Makrostan $\Gamma_2(3,1)$ - liczba równocennych mikrostanów $\Omega = 4$

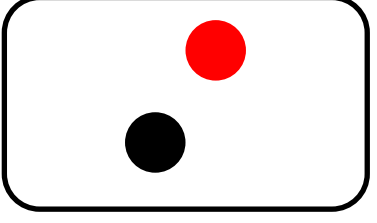
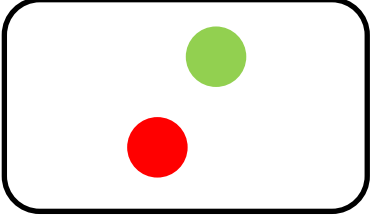
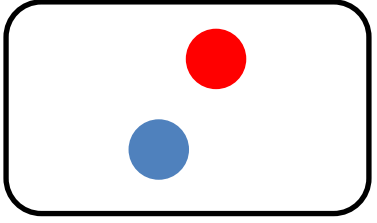
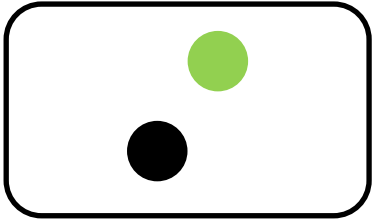
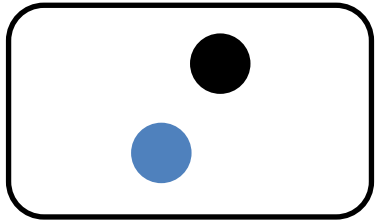
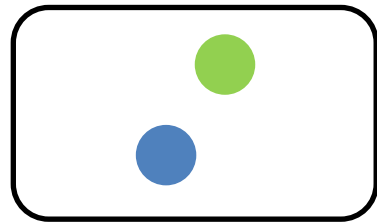


I

II



I

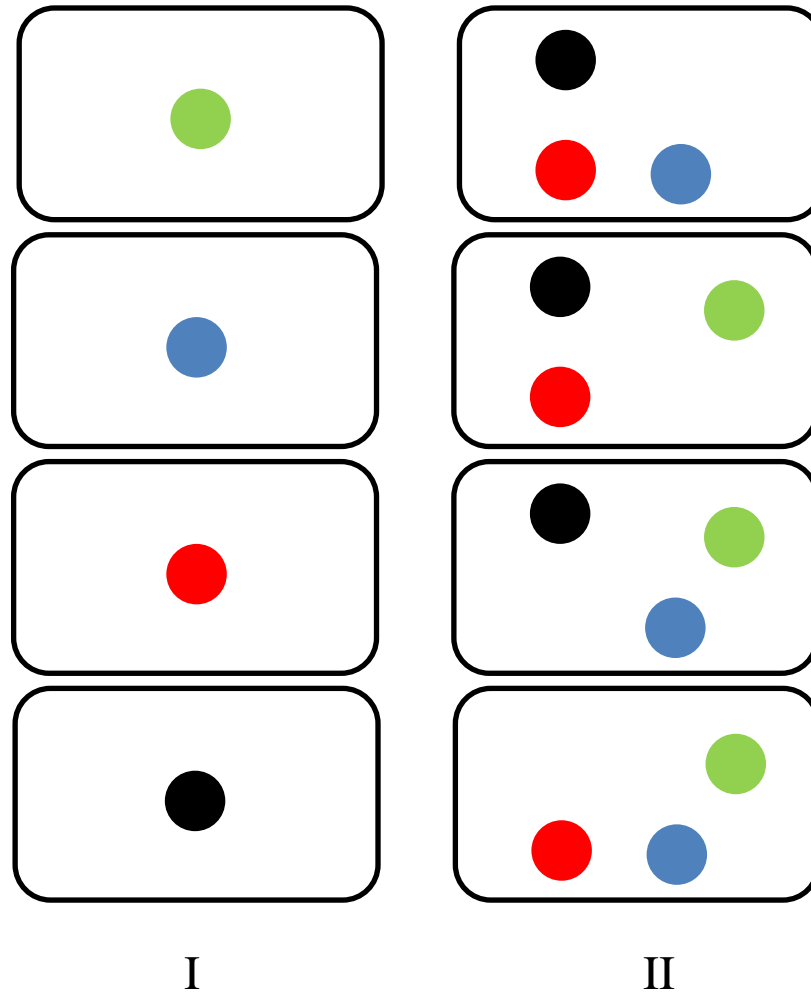


II

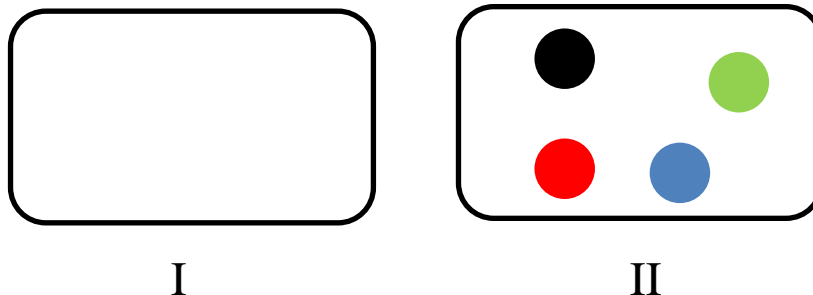
Makrostan $\Gamma_3(2,2)$

Liczba równocennych mikrostanów $\Omega = 6$

Makrostan $\Gamma_4(1,3)$ - liczba równocennych mikrostanów $\Omega = 4$



Makrostan $\Gamma_5(0,4)$ - liczba równocennych mikrostanów $\Omega = 1$



Spośród wszystkich makrostanów najczęściej realizowany jest makrostan $\Gamma_3(2,2)$, któremu odpowiada $\Omega = 6$ mikrostanów, a każdy z nich jest **równocenny** (jednakowo prawdopodobny).

Wzór określający liczbę równocennych mikrostanów realizujących pojedynczy makrostan

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2!}$$

N - całkowita liczba cząstek w układzie

N_1 - liczba cząstek w pierwszej komórce

N_2 - liczba cząstek w drugiej komórce

W przypadku układu składającego się z N cząstek i k komórek liczba mikrostanów realizujących makrostan Γ (prawdopodobieństwo termodynamiczne) wynosi

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot N_3! \cdot \dots \cdot N_k!}$$

Całkowita liczba mikrostanów Ω_0 w układzie składającym się z N cząstek i k komórek wynosi

$$\Omega_0 = k^N$$

Zbiór wszystkich mikrostanów w jakich może znajdować się układ nazwijmy **przestrzenią fazową** i oznaczmy jako Ω_0 . Każdy z makrostanów Γ jest wobec tego pewnym podzbiorem przestrzeni fazowej Ω_0 .

Prawdopodobieństwo p wystąpienia pojedynczego mikrostanu w układzie wynosi

$$p = \frac{1}{\Omega_0} = \frac{1}{k^N}$$

Prawdopodobieństwo p znalezienia układu w konkretnym makroście Γ , któremu odpowiada prawdopodobieństwo termodynamiczne Ω wynosi

$$p(\Gamma) = \frac{\Omega}{\Omega_0} = \frac{1}{\Omega_0} \cdot \Omega = \left(\frac{1}{k^N} \right) \frac{N!}{N_1! \cdot N_2! \cdot N_3! \cdot \dots \cdot N_k!}$$

Prawdopodobieństwo P wystąpienia makrostanu Γ jest proporcjonalne do liczby mikrostanów Ω , które go realizują. Makrostan, któremu odpowiada największa liczba mikrostanów nazywamy **stanem równowagi termodynamicznej**.

Entropia układu jest równa zero wtedy i tylko wtedy gdy układ znajduje się w makroście, który jest realizowany wyłącznie przez jeden mikrostan! Stąd wniosek, że **każdemu makrostanowi musi odpowiadać co najmniej jeden** mikrostan $\Omega \geq 1$, z reguły jednak $\Omega \gg 1$.

Prawdopodobieństwa termodynamicznego Ω nie należy mylić z **prawdopodobieństwem statystycznym** p . Dla porównania:

$$\Omega \geq 1$$

$$0 \leq p \leq 1$$

Zmiana entropii układu $\Delta S = S_2 - S_1$

$$S_1 = k_B \ln \Omega_1$$

$$S_2 = k_B \ln \Omega_2$$

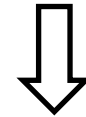
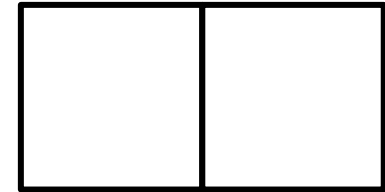
$$\Delta S = S_2 - S_1 = k_B \ln \Omega_2 - k_B \ln \Omega_1 = k_B \ln \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \right)$$

$$\Delta S = k_B \ln \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \right)$$

- Rozważmy układ składający się z dwóch identycznych komórek ($k = 2$) i czterech ($N = 4$) rozróżnialnych cząstek. Po czasie t zwiększamy liczbę komórek do czterech ($k = 4$). Wyznaczmy zmianę entropii ΔS układu.

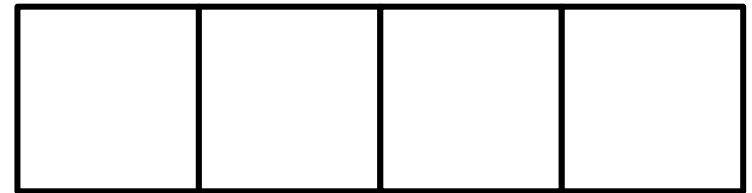
Przestrzeń fazowa Ω_1 pierwszego układu ($k = 2$)

$$\Omega_1 = k^N = 2^4 = 16$$



Przestrzeń fazowa Ω_2 układu po czasie t ($k = 4$)

$$\Omega_2 = k^N = 4^4 = 256$$



$$S_1 = k_B \ln \Omega_1$$

$$S_2 = k_B \ln \Omega_2$$

Zmiana entropii: $\Delta S = S_2 - S_1 = k_B \ln \Omega_2 - k_B \ln \Omega_1$

$$\Delta S = k_B \ln \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \right)$$

Zauważmy, że układ podwoił swoją objętość: $V_2 = 2V_1$. Prawdziwe jest również równanie

$$\boxed{\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N} \longrightarrow \frac{256}{16} = \left(\frac{2V_1}{V_1} \right)^4 \longrightarrow 16 = 2^4$$

$$\Delta S = k_B \ln \left(\frac{\Omega_2}{\Omega_1} \right) = k_B \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N = N k_B \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S = Nk_B \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$n = \frac{N}{N_A} \rightarrow N = nN_A$$

$$\Delta S = nN_A k_B \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Iloczyn dwóch stałych $N_A k_B$ jest kolejną stałą, zwaną **uniwersalną stałą gazowa** R

$$R = N_A k_B$$

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Do powyższego równania wprowadzamy temperaturę T układu.

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \frac{T}{T} = \frac{1}{T} nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = \frac{1}{T} (nRT \ln V_2 - nRT \ln V_1)$$

$$nRT \ln V_2 - nRT \ln V_1 = \Delta Q$$

W ten sposób wyprowadziliśmy fundamentalną fenomenologiczną zależność między entropią i ciepłem Q (najbardziej nieuporządkowana forma energii)

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$